

⑤Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	⑬公開 平成3年(1991)11月11日
C 07 D 498/20		8615-4C	
215/38		7019-4C	
498/22		8615-4C	
C 09 K 9/02	B	8930-4H	
//(C 07 D 498/20			
209:00		7624-4C	
265:00		7019-4C	
215:00)			
審査請求 未請求 請求項の数 3 (全11頁)			

⑭発明の名称 スピロオキサジン化合物及びその製造方法

⑯特 願 平2-42347

⑰出 願 平2(1990)2月26日

⑱発明者 伊 村 智 史 山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内
 ⑲発明者 田 中 隆 山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内
 ⑳発明者 木 田 泰 次 山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内
 ㉑出 願 人 徳山曹達株式会社 山口県徳山市御影町1番1号

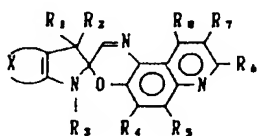
明 細 書

1. 発明の名称

スピロオキサジン化合物及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式

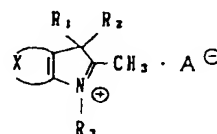


但し、 X は置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は置換されていてもよい不飽和複素環基であり、 R_1 及び R_2 は水素原子又はアルキル基であり、 R_1 と R_2 は一緒になって環を形成していてもよく、 R_3 はアルコキシカルボニルアルキル基であり、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、トリフルオロメチル基又はアルコキシカルボニル基

であり、 R_4 及び R_5 の少なくとも一方はシアノ基、トリフルオロメチル基又はアルコキシカルボニル基である。

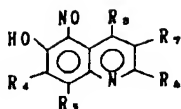
で示されるスピロオキサジン化合物。

(2) 下記一般式



但し、 X は置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は置換されていてもよい不飽和複素環基であり、 R_1 及び R_2 は水素原子又はアルキル基であり、 R_1 と R_2 は一緒になって環を形成していてもよく、 R_3 はアルコキシカルボニルアルキル基であり、 A^- は陰イオンである。

で示されるアゾリウム塩及び一般式



但し、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、トリフルオロメチル基又はアルコキシカルボニル基であり、 R_4 及び R_5 の少なくとも一方はシアノ基、トリフルオロメチル基又はアルコキシカルボニル基である。

で示されるニトロソ化合物を塩基の存在下に反応させることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載のスピロオキサジン化合物の製造方法。

(3) 特許請求の範囲第(1)項記載のスピロオキサジン化合物よりなるフォトクロミック材。

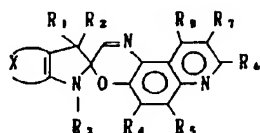
3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、太陽光もしくは水銀灯の光のような紫外線を含む光で着色もしくは濃色した形態に変化し、その変化が可逆的で優れた耐久性を示す新

本発明者らは、上記した化合物のフォトクロミック性を更に向上させる為に鋭意研究を重ねた結果、新規なスピロオキサジン化合物の合成に成功し、該スピロオキサジン化合物は高温域(30～40℃)に於いても良好なフォトクロミック作用を示すことを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は、一般式(1)



(1)

但し、 X は置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は置換されていてもよい不飽和複素環基であり、 R_1 及び R_2 は水素原子又はアルキル基であり、 R_1 と R_2 は一緒になって環を形成していてもよく、 R_3 はアルコキシカルボニルアルキル基であり、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は、水素原子、ア

規なスピロオキサジン化合物に関する。

(従来技術および発明が解決しようとする課題)

フォトクロミズムとは、ここ数年来注目をひいてきた現象であって、ある化合物に太陽光あるいは水銀灯の光のような紫外線を含む光を照射すると速やかに色が変わり、光の照射をやめて暗所におくと元の色にもどる可逆作用のことである。この性質を有する化合物は、フォトクロミック化合物と呼ばれ従来から色々な化合物が合成されてきたが、その構造には特別な共通性は認められない。

特公昭49-48631号公報及び特開昭63-30488号公報には、スピロオキサジン化合物が記載されている。これらの化合物は溶液中あるいは高分子マトリックス中においてフォトクロミック作用を示す。しかしながら、これらのスピロオキサジン化合物の高分子マトリックス中におけるフォトクロミック作用は20℃以下で顕著であるものの、室温付近(20～30℃)さらには室温より高温域では良好ではない。

(課題を解決する為の手段)

ルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、トリフルオロメチル基又はアルコキシカルボニル基であり、 R_4 及び R_5 の少なくとも一方はシアノ基、トリフルオロメチル基又はアルコキシカルボニル基である。

で示されるスピロオキサジン化合物である。

上記一般式(1)中、 X で示される基は

置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は置換されていてもよい不飽和複素環基である。芳香族炭化水素基を具体的に例示すると、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、アントラセン環等のベンゼン環1個またはその2～4個の縮合環から誘導される2価の基が挙げられる。また、上記の芳香族炭化水素基に水酸基、ニトロ基、シアノ基、フルオロアルキル基、置換アミノ基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基又はチエニル基、フリル基若しくはピロリル基等の複素環基が1個または2個以上置換した置換

芳香族炭化水素基を挙げることができる。

上記一般式(1)中、で示される置換

されていてもよい不飽和複素環基は、酸素、イオウ、窒素原子を含む5員環、6員環またはこれらにベンゼン環が縮合した複素環基が挙げられる。具体的には、ピリジン環、キノリン環、ピロール環、インドール環等の含窒素複素環；フラン環、ベンゾフラン環等の含酸素複素環；チオフェン環、ベンゾチオフェン環等の含イオウ複素環等から誘導される2価の複素環基が挙げられる。特に、ベンゼン環と5員環又は6員環の複素環との2環系縮合複素環である場合には、高い発色濃度を得られる。

また、不飽和複素環基の置換基としては、前記した芳香族炭化水素基の置換基が何ら制限なく採用される。

さらに、前記一般式(1)中、 R_1 及び R_2 は、水素原子又はアルキル基であり、 R_1 と R_2 は一緒になって環を形成していても良い。上記のアル

キル基が好適である。アルコキシカルボニルアルキル基中のアルキレン基は特に限定されないが、一般には炭素数1~10、好ましくは1~4のものが好適である。アルコキシカルボニルアルキル基をより具体的に例示すると、メトキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルエチル基、メトキシカルボニルプロピル基、エトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルエチル基、エトキシカルボニルブチル基、ブトキシカルボニルエチル基等である。

前記一般式(1)中、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及び R_7 は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、トリフルオロメチル基又はアルコキシカルボニル基であり、 R_4 及び R_5 の少なくとも一方はシアノ基、トリフルオロメチル基又はカルコキシカルボニル基である。

上記のアルキル基及びアルコキシ基は特に限定されないが、一般には炭素数1~10、好ましくは1~4であることが好適である。このアルキル

キル基は、特に限定されないが、一般には炭素数1~20、好ましくは1~6であることが好適である。上記のアルキル基をより具体的に例示すると、メチル基、エチル基、イソプロピル基等である。また、 R_1 と R_2 が一緒になって環を形成している場合は、特に限定されないが、一般に炭素数5~10のシクロアルキル環、ビスシクロアルキル環、トリシクロアルキル環が好適である。これらをより具体的に例示すると、シクロペンチル環、シクロヘキシル環、シクロヘプチル環、ノルボルナン環、アダマンタン環から誘導される2価の基が挙げられる。これら R_1 及び R_2 は、いずれか一方が炭素数1以上のアルキル基であり、他方が炭素数2以上のアルキル基であるか、又は、これらが一緒になって環を形成している化合物が良好な発色濃度を示すために好ましい。

前記一般式(1)中、 R_3 はアルコキシカルボニルアルキル基である。アルコキシカルボニルアルキル基中のアルコキシ基は、特に限定されないが、一般には炭素数1~10、好ましくは1~4

基をより具体的に例示すると、メチル基、エチル基、イソプロピル基等であり、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ基である。また、上記のアリール基は炭素数6~10であることが好ましく、具体的に例示すると、フェニル基、ナフチル基等であり、アラルキル基としては、炭素数7~14であることが好ましく、具体的にはベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素等である。アルコキシカルボニル基は特に限定されないが、一般には炭素数1~5、好ましくは1~3であることが好適である。このアルコキシカルボニル基をより具体的に例示すると、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられる。

そして、一般式(1)中、 R_4 及び R_5 のうち少なくとも一方は、シアノ基、トリフルオロメチル基又はアルコキシカルボニル基でなければならない。これらの基を選択することによって、本発明

のスピロオキサジン化合物は高温域においても良好なフォトクロミック作用を示す。

本発明の上記した一般式(1)で示される化合物は、一般に常温常圧で無色、あるいは淡黄色の固体または粘稠な液体として存在し、次の(イ)～(ハ)のような手段で確認できる。

(イ) プロトン核磁気共鳴スペクトル(^1H -NMR)を測定することにより、分子中に存在するプロトンの種類と個数を知ることができる。

すなわち、 δ 6.5～9 ppm 付近にアロマティックなプロトンに基づくピーク、 δ 1.2～2.5 ppm 付近に R_1 及び R_2 のアルキル基のプロトンに基づくピーク、 δ 3～4 ppm 付近に R_3 の窒素が結合した炭素のプロトンに基づくピーク、 R_4 がアルコキシカルボニル基のときは δ 2.5～4 ppm 付近にカルボニルに結合した炭素のプロトンに基づくピークと δ 3.5～4 ppm 付近に酸素に結合した炭素のプロトンに基づくピークが現われる。また、それぞれの δ ピーク強度を相対的に比較することにより、それぞれの結合基のプロトンの個数を知

ることができる。

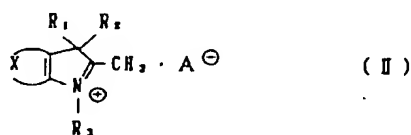
(ロ) 元素分析によって炭素、水素、窒素、イオウ、ハロゲンの各重量%を求めることができる。さらに、認知された各元素の重量%の和を100から減ずることにより、酸素の重量%を算出することができる。従って、相当する生成物の組成を決定することができる。

(ハ) ^{13}C -核磁気共鳴スペクトル(^{13}C -NMR)を測定することにより、分子中に存在する炭素の種類を知ることができる。

δ 20～50 ppm 付近に、1級及び2級炭素に基づくピーク、 δ 110～150 ppm 付近に芳香族炭化水素基又は不飽和複素環基の炭素に基づくピーク、 δ 100 ppm 付近にスピロな炭素に基づくピーク、 δ 170 ppm 付近にカルボニルの炭素に基づくピークが現われる。

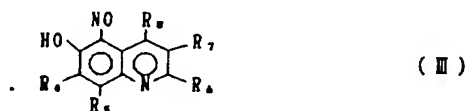
本発明の一般式(1)で示される化合物の製造方法は、特に限定されず如何なる合成法によって得ても良い。一般に好適に採用される代表的な方法を以下に説明する。

下記一般式(II)



但し、 X は置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は置換されていてもよい不飽和複素環基であり、 R_1 及び R_2 は水素原子又はアルキル基であり、 R_1 と R_2 は一緒になって環を形成していてもよく、 R_3 はアルコキシカルボニルアルキル基であり、 A^- は陰イオンである。

で示されるアゾリウム塩及び一般式(III)



但し、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は水素原子、アルキル基、アリール基、アラル

キル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、トリフルオロメチル基又はアルコキシカルボニル基であり、 R_4 及び R_5 の少なくとも一方はシアノ基、トリフルオロメチル基又はアルコキシカルボニル基である。

で示されるニトロソ化合物を塩基の存在下に反応させる方法である。

上記一般式(II)で示される化合物と一般式(III)で示される化合物との反応は、次のようにして行なわれる。これらの2種の化合物の反応比率は、広い範囲から採用されるが、一般には1:10～10:1(モル比)の範囲から選択される。反応温度は、通常0～200℃が好ましく、溶媒としては、極性溶媒、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、N-メチルピロリドン、ジエチルホルムアミド、テトラヒドロフラン等が使用される。この反応は、トリエチルアミン等の第3アミンやジエチルアミン、ピペリジン、ピロリジン、モルホリン等の第2アミン等のアミン類、アルカリ金属水酸化物又はアルカリ金属炭酸塩等の

無機塩基に代表される公知の塩基の存在下に行なわれる。その使用量は、上記一般式(Ⅱ)の化合物1モルに対して通常0.1～10モルの範囲が好ましい。

本発明の上記一般式(Ⅰ)で示されるスピロオキサジン化合物は、トルエン、クロロホルム、テトラヒドロフラン等の一般の有機溶媒に良く溶ける。このような溶媒に一般式(Ⅰ)で示されるスピロオキサジン化合物を溶かしたとき、一般に溶液はほぼ無色透明であり、太陽光あるいは紫外線を照射すると発色あるいは濃色に速に変化し、光を遮断すると速に元の無色にもどる良好な可逆的なフォトクロミック作用を呈する。このような一般式(Ⅰ)の化合物におけるフォトクロミック作用は、高分子固体マトリックス中でも起こり、可逆スピードは秒のオーダーである。かかる対象となる高分子マトリックスとしては、本発明の一般式(Ⅰ)で示されるスピロオキサジン化合物が均一に分散するものであればよく、光学的に好ましくは、例えばポリアクリル酸メチル、ポリアク

リル酸エチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)、ポリジメチルシロキサン、ポリカーボネート、ポリ(アリルジグリコールカーボネート)などのポリマー、あるいはこれらのポリマーを形成するモノマー相互または該モノマーと他のモノマーとを共重合してなるポリマーなどが好適に用いられる。

本発明のスピロオキサジン化合物はフォトクロミック材として広範囲に利用でき、例えば、銀塩感光材に代る各種の記憶材料、複写材料、印刷用感光体、陰極線管用記録材料、レーザー用感光材料、ホログラフィー用感光材料などの種々の記録材料として利用できる。その他、本発明のスピロオキサジン化合物を用いたフォトクロミック材は、フォトクロミックレンズ材料、光学フィルター材料、ディスプレイ材料、光量計、装飾などの材料としても利用できる。例えば、フォトクロミック

レンズに使用する場合には、均一な調光性能が得られる方法であれば特に制限がなく、具体的に例示するならば、本発明のフォトクロミック材を均一に分散してなるポリマーフィルムをレンズ中にサンドウィッチする方法、あるいは、この化合物を例えばシリコンオイル中に溶解して150～200℃で10～60分かけてレンズ表面に含浸させ、さらにその表面を硬化性物質で被覆し、フォトクロミックレンズにする方法などがある。さらに、上記ポリマーフィルムをレンズ表面に塗布し、その表面を硬化性物質で被覆し、フォトクロミックレンズにする方法なども考えられる。

(効果)

本発明のスピロオキサジン化合物は、高分子固体マトリックス中で、室温付近(20～30℃)は勿論のこと、室温より高温域(30～40℃)に於いても顕著なフォトクロミック作用を示す。

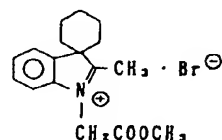
(実施例)

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定される

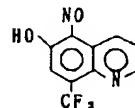
ものではない。

実施例1

下記式の化合物

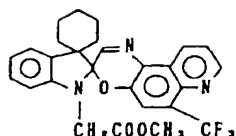


2.01 g (0.0057 mol) と下記式の化合物



1.4 g (0.0057 mol) とピロリジン0.41 g (0.0058 mol) をエチルアルコール50 ml に溶解し、2時間加熱還流した。

反応後、溶媒を除去し、シリカゲル上でのクロマトグラフィーにより、精製することにより下記式のスピロオキサジン化合物200 mgを得た。

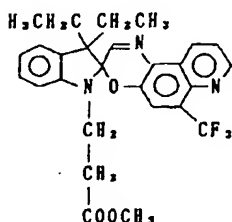


(1)

この化合物の元素分析値は、C 65.12%, H 4.90%, N 8.51%, O 9.74%, F 11.73% であって、 $C_{27}H_{24}N_2O_2F_3$ に対する計算値である C 65.45%, H 4.88%, N 8.48%, O 9.69%, F 11.50% に極めてよく一致した。また、プロトン核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、 δ 6.5~9 ppm 付近にキノリン環のプロトンとインドリン環のプロトンとオキサジン環のプロトンに基づく 9 H のピーク、 δ 4 ppm 付近に

$\text{>N-CH}_2\text{-C(=O)-}$ 結合のプロトンに基づく 2 H のピーク、 δ 3.7 ppm 付近に $\text{-O-CH}_2\text{-}$ 結合のプロトンに基づく 3 H のピーク、 δ 1.3~2.1 ppm 付近にシクロヘキサン環のプロトンに基づく 10 H の広いピークを示した。さらに ^{13}C -核磁気共鳴ス

1.4 g (0.0057 mol) とピロリジン 0.41 g (0.0057 mol) をエチルアルコール 50 ml に溶解し、2 時間加熱還流した。反応後、溶媒を除去し、シリカゲル上でのクロマトグラフィーで精製することにより、下記式のスピロオキサジン化合物 150 mg を得た。



(2)

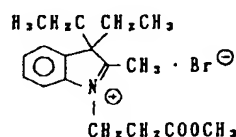
この化合物の元素分析値は、C 65.23%, H 5.21%, N 8.56%, O 9.71%, F 11.29% であって、 $C_{27}H_{24}N_2O_2F_3$ に対する計算値である C 65.18%, H 5.27%, N 8.45%, O 9.93%, F 11.46% に極めてよく一致した。また、プロトン核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、 δ 6.5~9 ppm 付近にアロマティックなプロトンに基づくピーク、 δ 1.0 ppm 付近にエチル基のメチ

クトル (第 1 図) を測定したところ、170 ppm 付近にカルボニルの炭素に基づくピーク、 δ 100~160 ppm 付近に、インドリンのベンゼン環とキノリン環とオキサジン環の炭素に基づくピーク、 δ 125 ppm 付近にトリフルオロメチル基に基づくピーク、 δ 99 ppm と δ 52 ppm 付近にスピロな炭素に基づくピーク、 δ 20~50 ppm 付近にメチル基とメチレン基の炭素に基づくピークを示した。

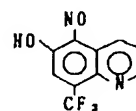
上記の結果から、単離生成物は上記の構造式 (1) で示される化合物であることを確認した。

実施例 2

下記式の化合物



2.0 g (0.0057 mol) と下記式の化合物



ルのプロトンに基づくピーク、 δ 2 ppm 付近にエチル基のメチレンのプロトンに基づくピーク、 δ 3.5 ppm 付近に $\text{>N-CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ のプロトンに基づくピークを示した。また、 ^{13}C -NMR を測定したところ、 δ 170 ppm 付近にカルボニルの炭素に基づくピーク、 δ 100~160 ppm 付近にアロマティックな炭素、オキサジン環の炭素とトリフルオロメチル基の炭素に基づくピーク、 δ 99 ppm 付近にスピロな炭素に基づくピーク、 δ 50 ppm 付近に窒素に結合したメチレンの炭素に基づくピーク、 δ 20~40 ppm 付近に炭素に結合したメチル基とメチレン基の炭素に基づくピークを示した。上記の結果から単離生成物は上記の構造式 (2) で示される化合物であることを確認した。

実施例 3~15

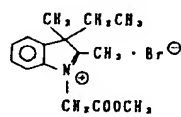
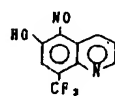
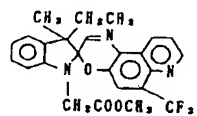
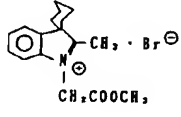
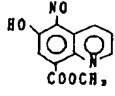
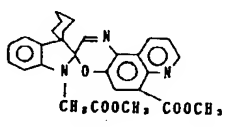
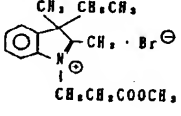
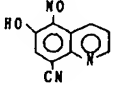
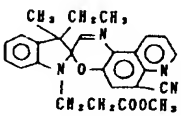
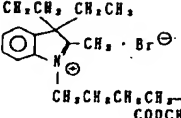
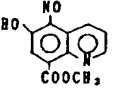
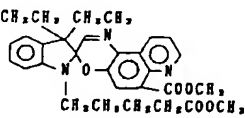
実施例 1~2 と同様にて第 1 表に示したクロメン誘導体を合成した。

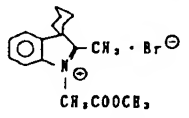
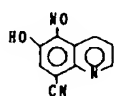
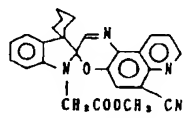
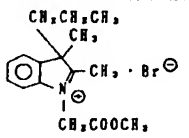
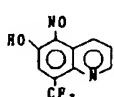
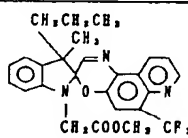
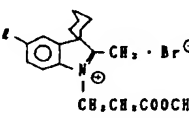
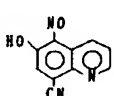
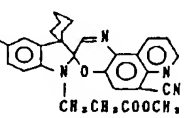
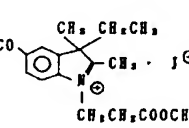
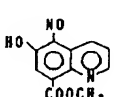
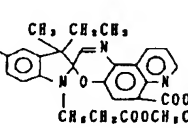
得られた生成物について、実施例 1 と同様な構造確認の手段を用いて構造解析した結果、第 1 表

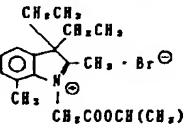
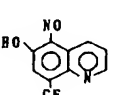
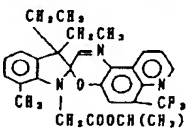
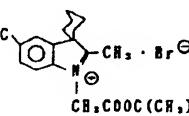
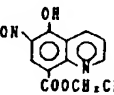
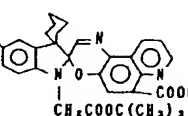
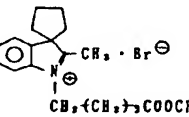
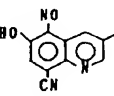
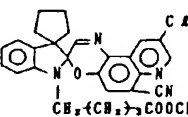
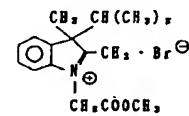
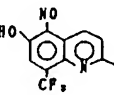
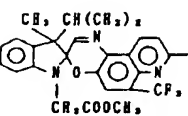
に示す構造式で示される化合物であることを確認した。

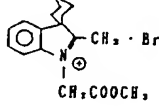
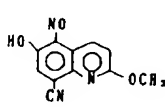
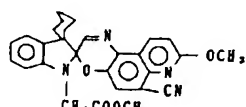
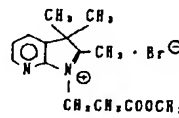
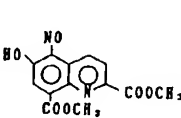
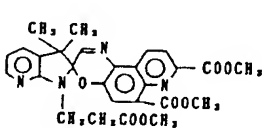
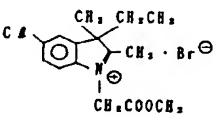
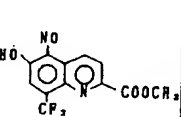
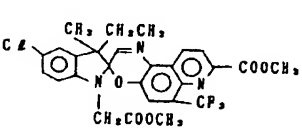
また、第2表にこの化合物の元素分析値及び各化合物の構造式から求めた計算値を示した。

第 1 表

実施例	原 料	縮 合 剤	生 成 物	収 率 (%)
3				10
4				12
5				8
6				6

実施例	原 料	縮 合 剤	生 成 物	収 率 (%)
7				9
8				13
9				10
10				14

実施例	原 料	縮 合 剤	生 成 物	収 率 (%)
11				7
12				7
13				13
14				6

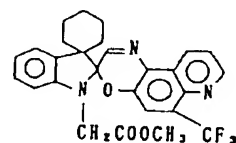
実施例	原 料	縮 合 剤	生 成 物	収 率 (%)
15				16
16				15
17				11

第 2 表

No.	元 素 分 析 (%)					計 算 値 (%)				
	C	H	N	O	その他	C	H	N	O	その他
3	63.90	4.79	9.01	10.20	F:12.10	63.96	4.72	8.95	10.22	F:12.14
4	68.52	5.69	8.85	16.94	-	68.49	5.75	8.87	16.89	-
5	70.12	5.70	13.01	11.17	-	70.08	5.65	13.08	11.20	-
6	69.99	6.27	8.29	15.45	-	69.88	6.45	8.15	15.51	-
7	71.79	5.38	12.28	10.57	-	71.67	5.35	12.38	10.61	-
8	64.74	4.92	8.75	9.89	F:11.70	64.59	5.00	8.69	9.93	F:11.79
9	67.26	4.97	11.30	9.39	C:7.08	67.13	5.03	11.18	9.58	C:7.08
10	67.45	6.01	7.99	18.55	-	67.30	6.04	8.12	18.55	-
11	66.25	5.51	8.07	9.31	F:10.86	66.27	5.75	8.00	9.13	F:10.84
12	65.00	5.74	6.73	13.29	F:9.24	65.02	5.62	6.89	13.12	F:9.35
13	67.71	5.22	10.75	9.37	C:6.95	67.63	5.28	10.88	9.32	C:6.88
14	65.19	5.32	8.51	9.50	F:11.48	65.18	5.27	8.45	9.65	F:11.46
15	69.68	5.51	11.48	13.33	-	69.70	5.43	11.64	13.26	-
16	62.41	5.12	10.76	21.71	-	62.54	5.05	10.80	21.60	-
17	57.61	4.10	7.56	14.32	C:6.17 F:10.24	57.71	4.13	7.48	14.24	C:6.31 F:10.14

実施例 18 ~ 34 及び比較例 1 ~ 2

実施例 1 で得られた下記式



で示される化合物をポリメタクリル酸メチル中にベンゼンを用いて溶解分散させ、スライドガラス (1.2 × 3.7 cm) 上でキャストフィルムをつくった。このフィルム中に含まれる上記化合物の濃度は、 1.0×10^{-4} mol/g に調整し、厚みは 0.1 mm になるようにした。このフォトリソミックフィルムに東芝製の水銀ランプ SHL-100 を 35 ± 1 °C で距離 10 cm で 60 秒間照射し、このフィルムを発色させ、フォトリソミック特性を測定した。フォトリソミック特性は次のようなもので表わした。結果を実施例 18 として第 3 表に示した。

最大吸収波長 (λ_{max}) : 日立製作所製の分光光度計 220 A より、この発色フィルムの λ_{max}

を求めた。

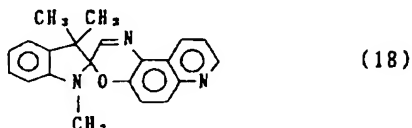
ϵ (60秒) ; 最大吸収波長における、このフィルムの上記条件下での照射60秒間の吸光度。

ϵ (0秒) ; 最大照射時の最大吸収波長における、未照射フィルムの吸光度。

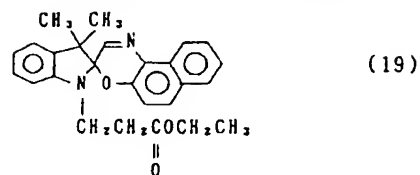
半減期 $t_{1/2}$; 60秒間の照射後、このフィルムの吸光度が、(ϵ (60秒) - ϵ (0秒)) の1/2 まで低下するのに要する時間。

また、スピロオキサジン化合物として実施例2～17で得られた化合物を用いた以外は、上記の実施例18と同様にしてフォトクロミックフィルムを得、その特性を実施例19～34として第3表に示した。

さらに、比較のために、下記式



で示されるスピロオキサジン及び下記式



で示されるスピロオキサジンを用いた以外は実施例18と同様に行ない、その結果を比較例1及び2として第3表に併記した。

第 3 表

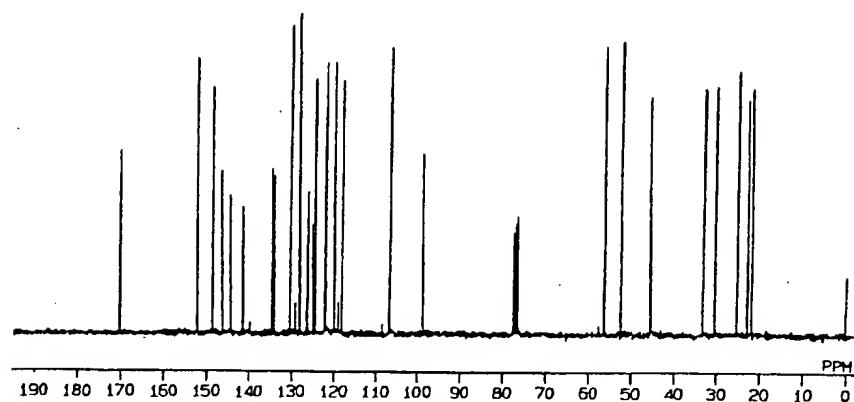
実施例No.	化合物No.	ϵ (60秒) - ϵ (0秒)	λ_{max}	$t_{1/2}$
18	1	0.9	603	18
19	2	0.9	610	16
20	3	0.8	600	17
21	4	0.9	607	17
22	5	0.8	612	16
23	6	0.9	615	18
24	7	0.9	610	17
25	8	0.9	603	18
26	9	0.9	616	18
27	10	0.7	607	19
28	11	0.8	600	18
29	12	0.9	601	17
30	13	0.8	617	18
31	14	0.6	600	16
32	15	0.8	607	18
33	16	0.5	605	17
34	17	0.8	603	17
比較例1	18	0.4	607	10
2	19	0.2	598	5

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1で得られたスピロオキサジン化合物の ^{13}C -核磁気共鳴スペクトルのチャートである。

特許出願人 徳山曹達株式会社

第 1 図



SPIROXAZINE COMPOUND AND PRODUCTION THEREOF

Patent Number: JP3251587
Publication date: 1991-11-11
Inventor(s): IMURA TOMOHITO; others: 02
Applicant(s):: TOKUYAMA SODA CO LTD
Requested Patent: ☐ JP3251587
Application Number: JP19900042347 19900226
Priority Number(s):
IPC Classification: C07D498/20 ; C07D215/38 ; C07D498/22 ; C09K9/02
EC Classification:
Equivalents: JP2856818B2

Abstract

NEW MATERIAL:The compound of formula I [the group of formula II is (substituted) aromatic hydrocarbon group or (substituted) unsaturated heterocyclic group; R1 and R2 are H, alkyl or together form a ring; R3 is alkoxy-carbonylalkyl; R4 to R8 are H, alkyl, aryl, halogen, cyano, trifluoromethyl, alkoxy-carbonyl, etc.; at least one of R4 and R5 is cyano, trifluoromethyl or alkoxy-carbonyl].

EXAMPLE:The compound of formula III.

USE:A photochromic material capable of reversibly changing to a dark-colored state with light containing ultraviolet rays such as solar light and mercury lamp.

PREPARATION:An azolium salt of formula IV (R3 is alkoxy-carbonylalkyl; A<-> is anion) is reacted with a nitroso compound of formula V in the presence of a base.

Data supplied from the esp@cenet database - I2